

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-290634

(43)Date of publication of application : 05.11.1993

(51)Int.Cl.

H01B 5/14
C03C 17/34
C09D 5/24
H01B 1/16

(21)Application number : 04-118061

(71)Applicant : SUMITOMO CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 10.04.1992

(72)Inventor : TAKAMIYA NAOKI
MOTOKI TORU
NAKANE HIDEKI

(54) PAINT FOR FORMING CONDUCTIVE HIGH REFRACTION FILM AND LAMINATE OF TRANSPARENT MATERIAL PROVIDED WITH CONDUCTIVE HIGH REFRACTION FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an antireflection film excellent in the property of preventing static electric charges and shielding electromagnetic radiation by forming a low refraction film over a film formed from paint comprising an alcohol dispersion of powder of Sb doped tin oxide with a surface active agent.

CONSTITUTION: A conductive, high refraction film layer is formed by applying an alcohol dispersion containing a mixture of powder of Sb doped tin oxide and a surface active agent to a transparent base and drying it, and a low refraction layer whose refraction index is as low as not above 0.1 is formed thereon so as to obtain a laminate of transparent material provided with an antistatic, antireflection film. The mixture comprises Sb doped tin oxide powder by 80 to 99.99wt% and surface active agent by 0.01 to 20wt%. The tin oxide powder has an average grain size of 1 to 100nm. The surface active agent is either cationic, anionic or nonionic surface active. The low refraction layer is formed by applying and baking paint containing silicon alkoxyde and a nonaqueous solvent, and magnesium fluoride powder (having an average grain size of 1 to 100nm) is preferably mixed in the paint.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3002327

[Date of registration] 12.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japanese Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-290634

(43)公開日 平成 5 年(1993)11月 5 日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 5/14		A		
C 0 3 C 17/34		Z 7003-4G		
C 0 9 D 5/24	P Q W	7211-4 J		
H 0 1 B 1/16		Z 7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-118061	(71)出願人	000183266 住友セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町 1 番地
(22)出願日	平成 4 年(1992) 4 月10日	(72)発明者	高宮 直樹 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメン ト株式会社新材料研究所内
		(72)発明者	元木 徹 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメン ト株式会社新材料研究所内
		(72)発明者	中根 英樹 千葉県船橋市豊富町585番地 住友セメン ト株式会社新材料事業部内
		(74)代理人	弁理士 内田 幸男

(54)【発明の名称】 導電性・高屈折率膜形成用塗料及び導電性・高屈折率膜付き透明材料積層体

(57)【要約】

【構成】 アンチモンをドーブした酸化錫の微粉末と界面活性剤との混合物を含むアルコール分散液からなる導電性・高屈折率膜形成用塗料。この塗料から形成される膜の上に、低屈折率膜層を形成してなる帯電防止・反射防止の膜付き透明材料積層体。

【効果】 上記塗料から形成される膜は帯電防止性、電磁波遮蔽性に優れ、高い屈折率を有し、また低屈折率膜層に対する接着性もよい。また、低屈折率膜との組合せによって優れた反射防止効果が得られる。低温焼き付け(200℃以下)によって実用上支障のない強度が得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アンチモンをドーブした酸化錫の微粉末と界面活性剤との混合物を含むアルコール分散液からなることを特徴とする導電性・高屈折率膜形成用塗料。

【請求項2】 前記混合物が80～99.99重量部のアンチモンドーブ酸化錫微粉末と有効成分が0.01～20重量部の界面活性剤とからなる請求項1に記載の塗料。

【請求項3】 前記アンチモンドーブ酸化錫微粉末が1～100nmの平均粒径を有する請求項1に記載の塗料。

【請求項4】 前記界面活性剤が陽イオン、陰イオンまたは非イオン界面活性剤である請求項1に記載の塗料。

【請求項5】 透明基材と、この透明基材の表面上にアンチモンドーブ酸化錫の微粉末と界面活性剤との混合物を含むアルコール分散液からなる塗料を塗布し、乾燥して形成された導電性・高屈折率膜層と、この導電性・高屈折率膜層の上に形成され、かつその屈折率よりも0.1以上低い屈折率を有する低屈折率膜層とを含んでなることを特徴とする帯電防止・反射防止膜付き透明材料積層体。

【請求項6】 前記低屈折率膜層が、シリコンアルコキシドと非水溶媒とを含む塗料を前記帯電防止・高屈折率膜層上に塗布乾燥し、これに焼付処理を施して形成されたものである、請求項5に記載の透明材料積層体。

【請求項7】 前記シリコンアルコキシド・非水溶媒含有塗料がさらにフッ化マグネシウム微粉末を分散含有している、請求項6に記載の透明材料積層体。

【請求項8】 前記フッ化マグネシウム微粉末が1～100nmの平均粒径を有する、請求項7に記載の透明材料積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、帯電防止・高屈折率膜形成用塗料および、それを用いて得られる帯電防止・高屈折率膜付き透明材料積層体に関する。更に詳しく述べるならば、本発明は、ディスプレイ装置の表示面、その表面カバー材料、窓ガラス、ショーウィンドー用ガラス、TVブラウン管の表示面、液晶装置の表示面、計器のカバーガラス、およびCRTの前面映像面などのように、静電気帯電防止および映り込みの防止を必要とする透明材料表面の塗装に有用な帯電防止・高屈折率膜形成用塗料および、それを用いて得られる帯電防止・高屈折率膜付き透明材料積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に画像表示用透明材料、例えばTVブラウン管の画像表示部には静電気が帯電しやすく、この静電気によってほこりが表示面に付着するという問題点が知られている。また、上記画像表示面では、外部の光が反射し、または外部影像が映り、表示面の画像を不

明瞭にするなどの問題点も知られている。

【0003】 上記の問題点を解消するために、従来、透明基材の表面に、アンチモンをドーブされた酸化錫の微粒子と、シリコンアルコキシドの加水分解生成物との混合物の非水性溶媒分散液を塗布し、乾燥して、帯電防止膜層を形成し、前記帯電防止膜上に、それよりも屈折率の低い膜層を形成することが行われている。この低屈折率層は、通常シリコンアルコキシドの加水分解生成物、すなわちシリカによって形成されている。この場合、前記従来の帯電防止膜層の屈折率は、 $n=1.50\sim 1.54$ 程度であって、前述のように、シリコンアルコキシドの加水分解生成物（シリカ）により形成される低屈折率膜層の屈折率（ $n=1.46$ ）との差が小さく、従って、従来の帯電防止膜層と低屈折率膜の組合せによる反射防止性が不十分であった。

【0004】 また、前記のような従来の帯電防止膜層において、導電性の向上及び屈折率の増大を目的としてバインダーを少なくすることが試みられたが、膜強度の劣化及び超微粒子アンチモンドーブ酸化錫の成膜時の凝集という問題を生じ、実用化に至らなかった。また、帯電防止膜層中に配合する高屈折率の超微粒子であるアンチモンドーブ酸化錫の量を増せなかった関係上、従来はこれに代わるものとしてチタンのアルコキシドなどを用いることが提案されたが、この場合、低温（200℃以下）では実用的に十分な強度のある膜が得られず、400℃以上の焼き付けが必要であった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、透明材料面上に、帯電防止性にすぐれ、超微粒子の凝集が少なく、かつ低屈折率膜層に対する密着性が良好な膜層を容易、かつ安価に形成することができる帯電防止・高屈折率形成用塗料、およびそれを用いて得られる帯電防止・高屈折率膜付き透明材料積層体、特に帯電防止・高屈折率膜層と、その上に形成された低屈折率膜層とを有する透明材料積層体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アンチモンドーブ酸化錫微粉末用凝集防止剤として、界面活性剤を用いることによって、上記課題を解決しうることを見出し、それに基づいて完成されたものである。すなわち、本発明に係わる帯電防止・高屈折率膜形成用塗料はアンチモンドーブ酸化錫の微粉末と界面活性剤との混合物を含むアルコール分散液からなることを特徴とするものである。

【0007】 また、本発明に係わる帯電防止・高屈折率膜付き透明材料積層体は、透明基材と、この透明基材の表面上に、アンチモンドーブ酸化錫の微粉末と界面活性剤との混合物を含むアルコール分散液から成る塗料を塗布、乾燥して形成された帯電防止・高屈折率膜層とこの上に形成され、かつその屈折率よりも0.1以上低い屈

折率を有する、低屈折率膜層とを含んで成ることを特徴とするものである。

【0008】本発明の帯電防止・高屈折率膜形成用塗料に用いられるアンチモンドープ酸化錫微粉末-界面活性剤混合物において、アンチモンドープ酸化錫微粉末の含有量と界面活性剤の含有量（有効成分の含有量）の割合は、80～99.99：20～0.01であることが好ましい。アンチモンドープ酸化錫微粉末の含有量の前記混合物全重量に対する割合が80/20未満になると、界面活性剤の相対的割合が過度であるため、得られる膜層の機械的強度が不十分になる。また、その割合が、99.99/0.01より大きくなると、界面活性剤の含有量が過少になり、得られる帯電防止・高屈折率膜層に超微粒子アンチモンドープ酸化錫微粉末の凝集体が生成する。

【0009】シリコンアルコキシドを含む従来の帯電防止膜形成用塗料においては、アンチモンドープ酸化錫の含有量は、それとシリコンアルコキシド（ SiO_2 換算）との合計重量に対し、80重量%未満であることが一般的であった。これは、アンチモンドープ酸化錫微粉末の含有量を、それとシリコンアルコキシド（ SiO_2 ）との混合物の全重量に対し80重量%以上にするるとアンチモンドープ酸化錫微粉末の分散度が低下し、均一な塗布層を形成し得なくなるからである。

【0010】しかし、本発明においては、界面活性剤を用いることによって、生成膜中のアンチモンドープ酸化錫微粉末の凝集を無くすることが可能になった。このため、本発明の塗料を用いて得られる帯電防止・高屈折率膜層は極めて優れた帯電防止効果および電磁波遮蔽効果を示すばかりでなく、 $n=1.55\sim 2.0$ という高い屈折率を具有することが可能になったのである。従って、その上に形成される低屈折率膜層の屈折率（一般的に $n=1.45$ 以下）と、この帯電防止・高屈折率膜層の屈折率との差を0.1以上、好ましくは0.15以上にすることが可能になり、このため、本発明により得られる帯電防止・高屈折率膜層と低屈折率層との組合せは、すぐれた反射防止性を示すのである。

【0011】すなわち、低屈折率膜層表面からの反射光を、高屈折率を有する帯電防止・高屈折率膜層と、低屈折率膜層との界面からの反射光の干渉によって打ち消すことができ、それによって、反射防止効果を従来技術と比較してかなり高めることができる。

【0012】本発明に用いられるアンチモンドープ酸化錫粉末において、酸化錫は、気相法、CVD法、水熱法および炭酸塩法などのいずれの既知方法によって製造されたものであっても良い。また、その微粒子の形状にも格別の制限はなく、球状、針状、板状および鎖状などのいずれであっても良い。また、酸化錫に対するアンチモンのドーピング方法およびドーピングされているアンチモンの量には格別の制限はないが、一般に、酸化錫の重量に対し

て1～5重量%であることが好ましい。これによって、酸化錫粉末は、その帯電防止効果および電磁波遮蔽効果などを一層増進させることができる。

【0013】本発明に用いられるアンチモンドープ酸化錫粉末は、1～100nmの平均粒径を有することが好ましい。平均粒径が1nm未満であると、その導電性が低く、かつ粒子が凝集しやすくなり、塗料中において、その均一な分散が困難になり、塗料の粘度が増大する。この粘度を下げるには、多量の分散溶媒の添加が必要になり、このために塗料中のアンチモンドープ酸化錫微粉末の濃度が過度に低くなることがある。また、アンチモンドープ酸化錫微粉末の平均粒径が100nmより大きくなると、得られる帯電防止・高屈折率膜層において、レイリー散乱によって光が著しく乱反射され、白く見えるようになって透明度が低下する。

【0014】アンチモンドープ酸化錫の微粉末と界面活性剤との混合物を分散するアルコールとしてはエチルアルコールその他の低級アルコールを用いることができ、また、アルコール分散液中の固形分濃度は0.5～5重量%（ SnO_2 換算）の範囲が好ましい。本発明に用いられる界面活性剤についても、格別の制限はなく、陽イオン、陰イオンおよび非イオン界面活性剤のいずれも使用可能であるが、第四アンモニウム塩基その他の陽イオン界面活性剤が望ましい。

【0015】本発明の積層体において、透明基体上に形成される帯電防止・高屈折率膜層の厚さまたは重量に格別の制限はないが、一般に0.05～0.2 μm の厚さを有することが好ましい。本発明の塗料を用いて形成された帯電防止・高屈折率膜層の上には、低屈折率膜層が形成される。低屈折率膜層は帯電防止・高屈折率膜層表面における空隙を充填し、乱反射を抑制し、その耐擦傷性を向上させるのに有効なものである。

【0016】低屈折率層は、シリコンアルコキシドを含む非水溶媒溶液からなる塗料を帯電防止・高屈折率膜層上に塗布乾燥し、これに焼き付け処理を施して形成することができる。上記低屈折率膜形成用塗料に用いられるシリコンアルコキシドは、テトラアルコキシシラン系化合物、アルキルトリアルコキシシラン系化合物、ジアルキルジアルコキシシラン系化合物などから選ぶことができ、これらの中でも反応性および安全性の見地からテトラエトキシシランが好ましい。非水溶媒はアルコール系、グリコールエーテル系、エステル系およびケトン系などから選ぶことができる。これらは単一種で用いても良く、2種以上の混合物として用いても良い。非水溶媒溶液中のシリコンアルコキシド濃度は0.5～5重量%（ SiO_2 換算）であることが好ましい。

【0017】上記塗料は、帯電防止・高屈折率膜層上に塗布、乾燥し、これを焼き付け処理する。焼き付けは200℃以下、好ましくは120～180℃の低温で行うことができる。このような低温焼付けによって実用上十

分な強度をもつ膜が形成できることは本発明の塗料の大きな特徴である。

【0018】焼き付け処理によってシリコンアルコキシド加水分解物生成物はシリカとなる。シリカの屈折率は、 $n=1.46$ であり、本発明の塗料から生成するアンチモンドープ酸化錫の屈折率よりも $0.9\sim0.54$ 程度低い。帯電防止・高屈折率膜層と低屈折率膜層との屈折率差をより大きくするには、シリカよりも屈折率が低く、かつ透明性の高い物質をシリコンアルコキシドとともに低屈折率膜形成用塗料中に配合することが好ましい。そのような物質の例としてはフッ化マグネシウム($n=1.38$)微粉末が挙げられる。

【0019】低屈折率膜中のフッ化マグネシウム微粉末の含有率には、格別の制限はなく、対応する帯電防止・高屈折率膜層の組成に応じて適宜設定することができるが、一般にはシリコンアルコキシドの重量(SiO_2 換算)に対し $0.01\sim50$ 重量%の範囲内にあることが好ましい。低屈折率層の形成に用いられるフッ化マグネシウム微粉末は、 $1\sim100\text{nm}$ の平均粒径を有していることが好ましい。この平均粒径が 100nm より大きくなると、得られる低屈折率膜層において、レイリー散乱によって光が乱反射され、低屈折率層が白っぽくみえ、その透明性が低下することがあり、また、それが 1nm 未満であると、微粒子とが凝集しやすく、従って塗料中における微粒子の均一分散が困難になり、塗料の粘度が過大になるなどの問題を生じる。また、塗料の粘度を低下させるために、溶媒の使用量を増大すると、塗料中のフッ化マグネシウム微粉末およびシリコンアルコキシドの濃度が低下するという問題が生ずる。

【0020】低屈折率層の形成に使用されるフッ化マグネシウム微粉末は、気相法(当該化合物をガス化し、これを気相で冷却し固化する)、CVD法(成分元素をガス化し、気相においてこれらを反応させ、生成物を冷却固化する)、炭酸塩またはシュウ酸塩法(当該金属元素の炭酸塩またはシュウ酸塩から気相中で変性し、冷却固化する)などの既知方法によって製造することができる。また、成分元素のフッ化物の水溶液と塩基性化合物の水溶液とを混合して反応させ、目的化合物の超微粒子ゾルを製造する酸アルカリ法、または、それから溶媒を除去する水熱法などもフッ化マグネシウム微粉末の製造に用いることができる。上記水熱法において、微粒子の成長または表面改質をすることができる。また、その微粒子の形状は球状、針状、板状および鎖状などのいずれであっても良い。

【0021】本発明において、低屈折率膜層の厚さには格別の制限はないが、 $0.05\sim0.2\mu\text{m}$ の厚さを有することが望ましい。上記の範囲の厚さを有する低屈折率膜層は、比較的薄いので、これと帯電防止・高屈折率膜層の導電性とが相俟って、全体として実用上十分な帯電防止性および電磁波遮蔽性を示すことができる。本発

明に用いられる透明基体は、ガラス材料およびプラスチック材料などから選ぶことができる。

【0022】

【実施例】以下、実施例について、本発明の導電性・高屈折率膜形成用塗料およびそれを用いた導電性・高屈折率膜を具体的に説明する。

実施例1

(1) 帯電防止・高屈折率膜層形成用塗料(A)を、下記のように調製した。すなわち、アンチモンドープ酸化錫微粉末 5g (住友セメント社製、粒径: $5\sim10\text{nm}$)と、陽イオン界面活性剤 1.12g (商標:カチオンAB-600、日本油脂(株)、オクタデシル・トリメチル・アンモニウム・クロライド $[\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}^-$)とを、水 17.73g に混合し、この混合物を攪拌して均一なアンチモンドープ酸化錫ゲルを得た。これを吸引濾過法により Cl イオン濃度が 5ppm に達するまで濾過洗浄を行い、得られたゲルを、メタノール 214.28g とメチルセロソルブ 142.86g との混合溶液に、混入し、均一な分散液とした。

【0023】(2) 低屈折率膜層形成用塗料(a)を下記の操作によって調製した。すなわち、テトラエトキシシラン 0.8g 、 0.01N 硝酸 0.08g 、エチルセロソルブ 30g およびエチルアルコール 68.4g を混合して、均一な溶液とした。

【0024】(3) 積層体の製造

ガラス基体の一面上に 30°C の温度において、前記塗料(A)をスピンコート法により塗布し、1分間の風乾をした。これにより、 $0.1\mu\text{m}$ の厚さを有する帯電防止・高屈折率膜層が形成された。次に、このガラス基板の帯電防止・高屈折率膜層上に、 30°C の温度において、塗料(a)をスピンコート法により塗布し、3分間の風乾を行い、 160°C 、30分間の焼き付け処理を施すことにより、厚さ $0.1\mu\text{m}$ の低屈折率膜層を形成した。

【0025】(4) テスト

上記のようにして得られた透明材料積層体の表面抵抗率(表面抵抗計による)、表面反射率(入射角 5° の正反射治具を用い分光光度計により波長 550nm の光反射率の片面値を測定した。)および、帯電防止・高屈折率膜層と低屈折率膜層との密着性(消しゴムテスト、荷重 1kg 、 50 回往復)を測定した。

【0026】実施例2

実施例1と同じ操作を行った。但し、低屈折率膜形成用塗料(a)の代わりに下記のようにして調製した塗料

(b)を用いた。すなわち、フッ化マグネシウム微粉末(住友セメント社製、粒径: $10\sim20\text{nm}$) 0.4g をテトラエトキシシラン 0.6g 、水 10g 、 0.1N 塩酸 0.6g およびエチルアルコール 89g に混合し、均一に分散した。テスト結果を表1に示す。

【0027】比較例

実施例1と同一の操作を行った。但し、前記帯電防止・

高屈折率膜層形成用塗料(A)の代わりに、下記のようにして調製した塗料(B)を用いた。すなわち、アンチモンドープ酸化錫(粒径5~10nm)1gを、テトラエトキシシラン1.68g、0.1N塩酸4.1gおよびエチルアルコール143gに混合し、均一に分散した。テスト結果を表1に示す。

【0028】

【発明の効果】本発明の塗料から形成される膜は帯電防止性および電磁波遮蔽性に優るとともに高い屈折率通常

$n=1.55\sim 2.0$)を有し、また、その上に形成する低屈折率膜層に対する密着性がよい。さらに、膜の形成も容易である。この帯電防止・高屈折率膜層と低屈折率層との組合せによって、優れた反射防止効果が得られる。また、本発明の塗料から形成される膜は、200℃以下の低温焼き付けで実用上十分な強度を付与することができる。

【表1】

項目 実施例No.	膜 層 の 組 成		性 能	
	帯電防止・高屈折率膜層 (g)	低屈折率膜層 (g)	表面抵抗 (Ω/\square)	反射率 (%)
1	アンチモンドープ酸化錫 5 界面活性剤 1.12 水 17.73 メタノール 214.28 メチルセロソルブ 142.86	テトラエトキシシラン 0.8 0.1N硝酸 0.8 エチルセロソルブ 30 エチルアルコール 68.4	8×10^7	0.8
	同上	フッ化マグネシウム 0.4 テトラエトキシシラン 0.6 水 10 0.1N塩酸 0.6 エチルアルコール 89	8×10^7	0.7
比較例	アンチモンドープ酸化錫 1 テトラエトキシシラン 1.68 0.1N塩酸 4.1 エチルアルコール 143	テトラエトキシシラン 0.8 0.1N塩酸 0.8 エチルアルコール 99.2	1×10^9	2.3